

明細書

JC971 U.S. PTO
09/960391
09/24/01



低反射帯電防止性ハードコートフィルム

発明の背景

本発明は、防塵性と耐擦傷性とを有し且つ表面の反射防止性に優れたフィルムに関し、特にワープロ、コンピューター、テレビ等の各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板の表面、透明なプラスチック類からなるサングラスのレンズ、度付きメガネレンズ、カメラ用ファインダーのレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車、電車等の窓ガラスの表面の塵埃による汚れ防止と耐擦傷性に優れ、外光による表面の反射が防止された低反射帯電防止性透明フィルムに関する。

カーブミラー、バックミラー、ゴーグル、窓ガラス、特にパソコン、ワープロ等の電子機器のディスプレイ、その他種々の商業ディスプレイ等には、ガラスやプラスチック等の透明基板が使用されている。プラスチック透明基板は、ガラス基板と比較して軽量で破損し難いものではあるが、静電気による塵埃付着や、硬度が低いために、耐擦傷性が劣り、擦り傷や引っ掻き傷等により透明性が損なわれるという問題があり、透明基板の共通の問題として、透明基板を通して物体や文字、図形等の視覚情報を観察する場合、或はミラーでは透明基板を通して反射層からの像を観察する場合、透明基板の表面が外光によって反射し、内部の視覚情報が見えにくいという問題があった。

従来、プラスチック基板における静電気による塵埃の付着や、擦過傷による透明性の低下を防止する技術には、プラスチック基板の表面に、帯電防止塗料を塗工したり、ハードコート層を塗工する方法等があった。しかしながら、異物付着を防ぐ程度に帯電防止剤等の導電性材料を分散させたハードコート層は、透明性に欠けるばかりでなく、ハードコート層の硬化が阻害され、耐擦傷性を満たす十分な硬度を得ることができないものであった。また、金属酸化物等の蒸着で透明性が高い導電性薄膜をプラスチック基板上に形成することはできるが、蒸着工程は生産性が劣りコストが高く、耐擦傷性も十分ではないという問題があった。

一方、透明基板表面の反射を防止する方法としては、ハードコート層の上に低屈折率層を設ける方法が考えられ、これにより表面の反射はある程度防止することができるが、低屈折率層のみによっては帯電防止効果は期待できない。

発明の開示

従って、本発明の目的は、各種ディスプレイ等に使用して透明基板を通して識別する物体や文字、図形等の視覚情報、或はミラーからの像を透明基板を通して反射層側から観察する場合に、これら透明基板の表面への静電気による異物の付着を防止し、且つ摩擦による擦り傷等で透明性を損なわない十分な硬度を有し、且つ透明基板表面からの外光による反射が防止された低反射帯電防止性フィルムを提供することである。

上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、透明基材フィルム上に、透明導電性層、ハードコート層及び低屈折率層をこの順に形成してなり、低屈折率層はハードコート層よりも低い屈折率を有することを特徴とする低反射帯電防止性ハードコートフィルムである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の低反射帯電防止性ハードコートフィルムの基本構成を示す断面概略図。

図2は、表面に凹凸形状を設けた本発明の他の低反射帯電防止性ハードコートフィルムの断面概略図。

図3は、実施例2の低反射帯電防止性ハードコートフィルムの断面概略図。

図4は、実施例3の低反射帯電防止性ハードコートフィルムの断面概略図。

図5は、実施例4の低反射帯電防止性ハードコートフィルムの断面概略図。

図6は、実施例5の低反射帯電防止性ハードコートフィルムの断面概略図。

図7は、比較例1の低反射ハードコートフィルムの断面概略図。

図8は、比較例2の帯電防止性ハードコートフィルムの断面概略図。

図9は、比較例3の帯電防止性ハードコートフィルムの断面概略図。

図10は、比較例4の低反射帯電防止性フィルムの断面概略図。

図11は、比較例5の帯電防止性ハードコートフィルムの断面概略図。

発明を実施するための最良の形態

次に実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

図1は本発明の低反射帯電防止性ハードコートフィルムの1例の断面を図解的に示す図である。この例の低反射帯電防止性ハードコートフィルムは、透明基材フィルム1上に、透明導電性層2、ハードコート層3及び低屈折率層4をこの順に積層した例である。

本発明において、上記透明基材フィルムとしては、透明性のあるプラスチックのフィルムであればいずれのフィルムでもよく、例えば、セルロースジ又はトリアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルфон、ポリスルfon、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセタール、ポリエーテルケトン、ポリメタアクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリウレタン等の熱可塑性ポリマーの未延伸、一軸または二軸延伸フィルムを使用することができる。これらのなかでは、一軸または二軸延伸ポリエスチルフィルムが透明性及び耐熱性に優れ、セルローストリアセテートフィルムは透明性及び光学的に異方性がない点で好適に用いられる。透明基材フィルムの好ましい厚みは8～1000μm程度である。

上記の基材フィルム上の透明導電層は、例えば、導電性微粒子の反応性硬化樹脂を含む導電性塗工液を塗工する方法、或は透明膜を形成する金属や金属酸化物等を蒸着やスパッタリングして導電性薄膜を形成する方法等の従来公知の方法で形成される。導電性層は、基材フィルムに直接又は基材フィルムとの接着を強固にするプライマー層を介して形成することができる。塗工方法は、特に限定されず、塗工液の特性や塗工量に応じて、例えば、ロールコート、グラビアコート、バーコート、押出しコート等の公知の方法より最適な方法を選択して行えばよい。

本発明において透明導電性層の形成に使用する導電性微粒子としては、例えば、アンチモンドープのインジウム・ティンオキサイド（以下、ATOと記載する。）やインジウム・ティンオキサド（ITO）等が上げられる。また、スパッタリング等により導電性薄膜を形成する金属及び金属酸化物としては、例えば、金、ニッケル、ATO、ITO、酸化亜鉛／酸化アルミニウム等が挙げられる。導電性微粒子の使用や導電性薄膜形成以外にも、例えば、ポリピロール、ポリアニリン

等の導電性ポリマーを用いて透明導電層を形成することもできる。

本発明において導電性層の形成に使用される反応硬化性樹脂としては、基材フィルムとの接着がよく、耐光性があり、耐湿性があり、また、透明導電性層の上に形成するハードコート層との接着性が良好なものであれば特に制限されない。かかる反応硬化性樹脂としては、例えば、アルキッド樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート(以下、本明細書では、アクリレートとメタアクリレートとの両者を(メタ)アクリレートと記載する。)等のオリゴマーまたはプレポリマー及び反応性の希釈剤を比較的多量に含むもの等の電離放射線硬化型樹脂(その前駆体も含む)等が挙げられる。

尚、上記反応性希釈剤としては、エチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステレン、ビニルトルエン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー、並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

更に、上記の電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂として使用する場合には、これらの中に光重合開始剤として、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン類や、光増感剤として、例えば、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合して使用する。

上記の電離放射線硬化型樹脂は、次の反応性有機珪素化合物と併用することもできる。反応性有機珪素化合物は、電離放射線硬化型樹脂と反応性有機珪素化合物の合計に対して10~100重量%の範囲で使用される。特に下記の(3)の電離放射線硬化性有機珪素化合物を使用する場合には、これだけを樹脂成分として導電層を形成することが可能である。

(1) 硅素アルコキシド

$R_{III}Si(OR')_n$ で表せる化合物であり、ここでR、R'は炭素数1~

10のアルキル基を表し、m及びnはそれぞれm+n=4となる整数である。

例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-i s o-オーブロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-s e c-ブトキシシラン、テトラ-t e r t-ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンタ-i s o-プロポキシシラン、テトラペンタ-n-プロキシシラン、テトラペンタ-n-ブトキシシラン、テトラペンタ-s e c-ブトキシシラン、テトラペンタ-t e r t-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

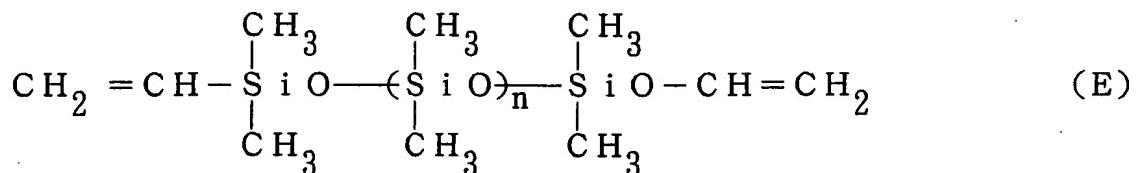
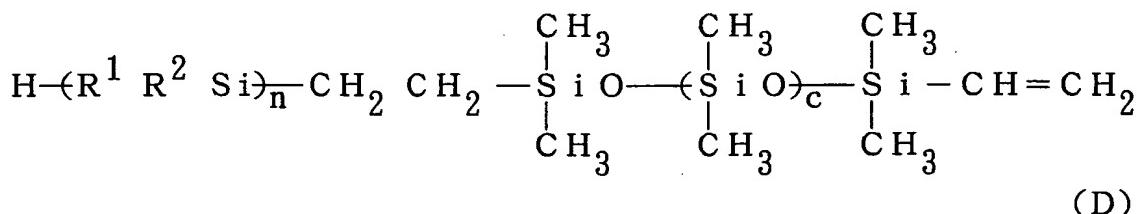
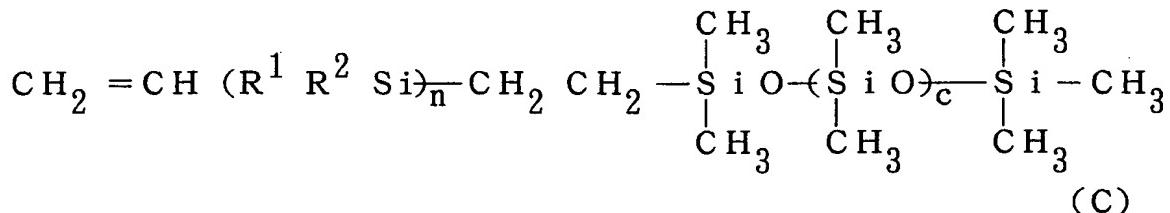
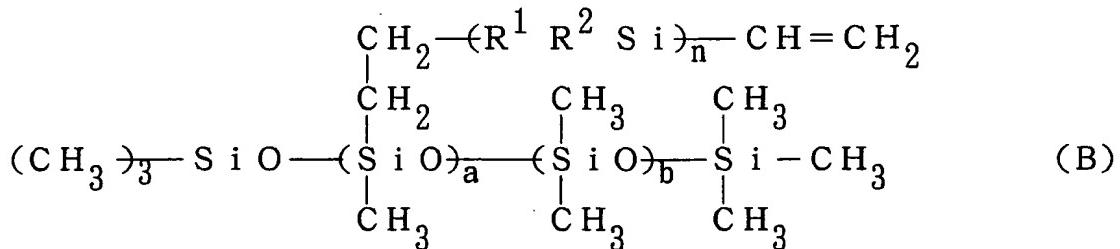
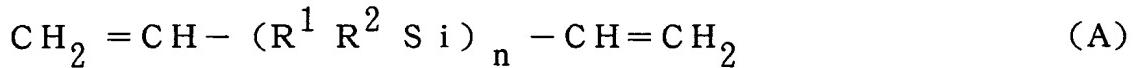
(2) シランカップリング剤

例えば、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルメトキシシラン・塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、オクタデシルジメチル[3-（トリメトキシシリル）プロピル]アンモニウムクロライド、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等が挙げられる。

(3) 電離放射線硬化性珪素化合物

電離放射線によって反応架橋する複数の基、例えば、重合性二重結合基を有する分子量5, 000以下の有機珪素化合物が挙げられる。このような反応性有機珪素化合物は、片末端ビニル官能性ポリシラン、両末端ビニル官能性ポリシラン、片末端ビニル官能ポリシロキサン、両末端ビニル官能性ポリシロキサン、或いは

これらの化合物を反応させたビニル官能性ポリシラン、またはビニル官能性ポリシロキサン等が挙げられる。具体的な化合物を例示すれば下記の通りである。



(上記式中、 R^1 、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基であり、 $a \sim d$ 及び n は、分子量が5,000以下になる値である。)

その他の化合物としては、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシシラン化合物等が挙げられる。

上記導電性微粒子が添加された反応硬化性樹脂組成物からなる導電性層の硬化には、通常の電離放射線硬化型樹脂の硬化方法、即ち、電子線または紫外線の照射によって硬化する方法を用いることができる。例えば、電子線硬化の場合には

コックロフトワルトン型、パンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器等、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000KeV、好ましくは100～300KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

以上により形成される透明導電性層は、表面抵抗率が $10^{12}\Omega/\square$ 以下であることが好ましい。導電性層の厚みは、通常、0.5～6μmであり、好ましくは1～5μmである。厚みが0.5μm未満では、透明基材フィルムに形成する導電性層の表面抵抗率を $10^{12}\Omega/\square$ 以下とすることが困難であり、6μmを超えると導電性層が透明性を失うことがある。

上記の透明導電性層上に形成するハードコート層は、耐擦傷性を有する硬度と導電性を極端に損なわない層であり、通常、塗工により形成することができる。ハードコート層の形成には、導電層の形成に使用される前記の反応性硬化樹脂や反応性有機珪素化合物等が使用される。反応性有機珪素化合物の使用量も前記の範囲（10～100重量%）であり、使用量が10重量%未満ではハードコート層上に形成する後記の低屈折率層の密着性が不十分となる。前記と同様に前記の（3）の電離放射線硬化性珪素化合物はそれ単独を樹脂成分としてハードコート層を形成することができる。また、塗工方法及び硬化方法も導電性層の場合と同じである。ここで、本発明において、「ハードコート層」とは、JIS-K5400で示される鉛筆硬度試験でH以上の硬度を示すものをいう。

本発明におけるハードコート層は、上記の電離放射線硬化型樹脂等の反応性硬化樹脂や反応性有機珪素化合物のみで形成することができる。その場合、ハードコート層単独では導電性の機能がなくとも、下に形成された導電性層の効果でハードコート層上でも帯電防止効果のある表面抵抗率が測定される。なお、後述するように低屈折率層はハードコート層に比べ非常に薄膜なため、ハードコート層上に更に低屈折率層を形成してもその表面抵抗率等の帯電防止効果は劣化しない。より高い帯電防止性を得るには、ハードコート層は、膜面方向の体積抵抗率（ P_{VH} ）が膜厚方向の体積抵抗率（ P_{VV} ）より10倍若しくはそれ以上大きい

($P_{VH} \geq 10 \times P_{VV}$) 異方導電性膜であることが好ましい。この場合、膜厚方向の体積抵抗率 (P_{VV}) は $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。膜厚方向の体積抵抗率が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると最終的に得られるフィルムの帯電防止性が不十分となり好ましくない。ハードコート層を異方導電性とするために使用される導電性微粒子としては、金および／またはニッケルで表面処理されたポリスチレン、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等の有機ビーズが好ましく、平均粒径は $5 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。

また、本発明においては、ハードコート層の屈折率を以下に説明する低屈折率層よりも高い屈折率とすることによって、本発明の低反射帯電防止性ハードコートフィルムの低反射性を更に向上させることができる。

通常のハードコート層の屈折率は $1.48 \sim 1.52$ 程度であるが、本発明におけるハードコート層の好ましい屈折率は $1.55 \sim 2.50$ 程度である。更に、ハードコート層を高屈折率で異方導電性膜とすることにより帯電防止性と表面の低反射性を更に向上させることができる。

ハードコート層を高屈折率とするために、該層形成樹脂成分中に高屈折率の金属や金属酸化物の超微粒子を添加することができる。本発明で使用する高屈折率を有する該超微粒子としては、その粒径が $1 \sim 50 \text{ nm}$ で、屈折率が $1.60 \sim 2.70$ 程度のものが好ましく、具体的には、例えば ZnO (屈折率 1.90)、 TiO_2 (屈折率 $2.3 \sim 2.7$)、 CeO_2 (屈折率 1.95)、 Sb_2O_5 (屈折率 1.71)、 SnO_2 、ITO (屈折率 1.95)、 Y_2O_3 (屈折率 1.87)、 La_2O_3 (屈折率 1.95)、 ZrO_2 (屈折率 2.05)、 Al_2O_3 (屈折率 1.63) 等の微粉末が挙げられる。

また、ハードコート層形成用反応硬化性樹脂組成物中に、高屈折率成分の分子や原子を含んだ樹脂を添加することもできる。高屈折率成分の分子及び原子としては、F以外のハロゲン原子、S、N、Pの原子、芳香族環等が挙げられる。以上の成分からなる反応硬化性樹脂組成物を用いてハードコート層を形成するには、以上の成分を適当な溶剤に溶解または分散させて塗工液とし、この塗工液を前記導電性層上に直接塗布して硬化させるか、或いは離型フィルムに塗布して硬化させた後、適当な接着剤を用いて導電性層上に転写させて形成することもできる。

転写法を用いる場合には、離型フィルム上に後記の低屈折率層を形成してからその上にハードコート層を形成し、両層ともに導電性層上に転写することもできる。このようにして形成されるハードコート層の厚みは、通常 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。

次に、ハードコート層の上に低屈折率層を形成することで本発明の低反射帶電防止性ハードコートフィルムが得られる。低屈折率層としては、ハードコート層上に、膜厚 $0.08 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度の MgF_2 や SiO_2 等の SiO_x ($1 \leq x \leq 2$) 等の薄膜を真空蒸着法やスパッタリング、プラズマCVD法等の気相法により形成する従来公知の方法、或いは SiO_2 ゾルを含むゾル液から SiO_2 ゲル膜を形成する方法等が挙げられる。また、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体やシリコン含有のフッ化ビニリデン共重合体等のフッ素系樹脂等の低屈折率樹脂の皮膜を形成して低屈折率層とすることもできる。本発明においては、低屈折率層に SiO_2 等の SiO_x よりなる層で形成されていることが、ハードコート層との密着性がより向上するため好ましい。本発明の帶電防止性ハードコートフィルムに低反射性が付与されるためには、低屈折率層の屈折率はハードコート層の屈折率よりも小さいことが必要であり、 1.47 以下であることが好ましく、更に好ましくは $1.40 \sim 1.45$ である。

図2に示す例は、反射防止帶電防止性フィルムの表面に微細凹凸形状5を設けて反射防止性フィルムに防眩性を付与したものである。微細凹凸形状の形成は、無機又は有機ビーズを分散させたマットハードコート材を用いる方法やマットフィルムを用いて転写する方法など従来公知のいずれの方法によっても行われ得る。例えば、ハードコート層を転写法で形成する場合に、転写材の基材フィルムとして表面に微細凹凸形状を有するマットフィルムを用い、該フィルム上にハードコート層用塗工液を塗布及び硬化させ、その後該ハードコート層を、必要に応じて接着剤等を介して前記導電性層面に転写させ、微細凹凸形状5をハードコート層の表面に付与する方法が挙げられる。

転写法のその他の方法としては、前記導電性層の面にハードコート層用塗工液を塗布及び乾燥させ、その状態で前記の如きマットフィルムをその樹脂層の面に圧着させ、その状態で樹脂層を硬化させ、次いでマットフィルムを剥離し、マッ

トフィルムの微細凹凸形状をハードコート層の表面に転写させる方法等が挙げられる。いずれにしても、このような微細凹凸形状を有するハードコート層の表面に形成する低屈折率層は薄膜であるので、低屈折率層の表面には上記の微細凹凸形状が現れる。

本発明の低反射帯電防止性ハードコートフィルムは、以上説明した各層の他に、各種機能を付与するための層を更に設けることができる。例えば、透明基材フィルムとハードコート層との密着性を向上させるために接着層やプライマー層を設けたり、また、ハード性能を向上させるためにハードコート層を複数層とすることができる。上記のように透明基材フィルムとハードコート層との中間に設けられるその他の層の屈折率は、透明基材フィルムの屈折率とハードコート層の屈折率の中間の値とすることが好ましい。

上記他の層の形成方法は、上記のように透明基材フィルム上に、所望の塗工液を直接又は間接的に塗布して形成してもよく、また、透明基材フィルム上にハードコート層を転写により形成する場合には、予め離型フィルム上に形成したハードコート層上に他の層（接着層等）となる塗工液を塗布し、その後、各層が積層された離型フィルムと透明基材フィルムとを、離型フィルムの積層面を内側にしてラミネートし、次いで離型フィルムを剥離することにより、透明基材フィルムに上記各層を転写してもよい。また、本発明の低反射帯電防止性フィルムの下面には、粘着剤が塗布されていてもよく、この低反射帯電防止性フィルムは反射及び帯電による塵埃の付着を防止すべき対象物、例えば、偏光素子に貼着して用いることができる。

以上の如くして得られる本発明の低反射帯電防止性フィルムは、ワープロ、コンピュータ、テレビ、プラズマディスプレイパネル等の各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板の表面、透明プラスチック類からなるサングラスレンズ、度付メガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車、電車の窓ガラス等の表面の反射及び帯電による塵埃の付着防止に有用である。このような本発明のフィルムは、これを通して見る画像の認識に支障がない程度の透明性を維持できるものである。

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」

及び「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

実施例1

図1に示す構成の低反射帶電防止性ハードコートフィルムを下記方法により作製した。先ず、厚み $188\text{ }\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムA-4350（基材フィルム1：東洋紡（株）製）の一方の面に、シントロンC 4456-S7（ATOを分散させたハードコート剤（固形分45%）；神東塗料（株）製商品名）を、塗工及び乾燥後、紫外線を照射して硬化させ、厚み $1\text{ }\mu\text{m}$ の導電性層2を形成した。次いで、この導電性層2の上に電離放射線硬化性樹脂PET-D31（ハードコート剤；大日精化工業（株）製商品名）をトルエンで希釈して塗工・乾燥後、電離放射線により硬化させ、厚み $7.5\text{ }\mu\text{m}$ のハードコート層3を形成した。最後に、上記ハードコート層上に SiO_2 ゾル溶液（DTP-1：住友大阪セメント（株）製）を塗工し、乾燥及び硬化させて厚みが 100 nm の低屈折率層4を形成した。

実施例2

図3に示す異方導電性ハードコート層を有する低反射帶電防止性ハードコートフィルムを以下により作製した。先ず、実施例1と同様にして基材1の一方の面に厚み $1\text{ }\mu\text{m}$ の導電性層2を形成し、次いで、この導電性層2の上にライト20GNR4, 6-EH（金及びニッケルで表面処理をした平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の有機ビーズからなる導電性微粒子：日本化学工業（株）製商品名）6を、実施例1で使用したPET-D31に0.1%濃度となるように分散させ、更にトルエンで希釈した塗工液を塗工及び乾燥後、電離放射線により硬化させ、厚み $7.5\text{ }\mu\text{m}$ のハードコート層3-1を形成した。このハードコート層面に実施例1と同様にして低屈折率層4を形成した。

実施例3

図4に示す高屈折率・異方導電性ハードコート層を有する低反射帶電防止性ハードコートフィルムを以下により作製した。実施例1と同様にして基材フィルム1上に形成した導電性層2上にシリコーンハードコート樹脂（X-12-2400-3：信越化学工業（株）製）66.6%、 ZrO_2 超微粒子分散液（ZD100、固形分%：住友大阪セメント（株）製）33.3%及び前記の導

電性微粒子（ライト20GNR4, 6-EH）0.1%とからなる塗工液を塗工し、乾燥及び硬化させて高屈折率ハードコート層3-2を形成した。最後にこのハードコート層上に実施例1と同様にして低屈折率層4を形成した。

実施例4

図5に示す高屈折率・異方導電性ハードコート層を有する低反射帶電防止性ハードコートフィルムを以下により作製した。基材フィルムとして厚みが80μmのセルローストリアセテートフィルム（TD-UV-80：富士フィルム（株）製）を使用し、その一方の面に実施例1と同様にして1μmの導電性層2を形成した。次に、厚み50μmの離型PETフィルム（ダイアホイルT100：ダイアホイル（株）製）に実施例3のZrO₂超微粒子分散液を塗工し、乾燥及び硬化させ厚み100nmの超微粒子層7を形成した。引き続きこの超微粒子層上に実施例2で使用したハードコート層用塗工液（但し、電離放射線硬化型樹脂はEXG-40-77（大日精化工業（株）製）を使用）を乾燥厚みが5μmとなるように塗工し、乾燥させた。未硬化のハードコート層面を導電性層面に重ねた後、電離放射線によりハードコート層を硬化させ、離型フィルムを剥離し導電性層2上にハードコート層3-2、超微粒子層7をこの順に形成した。最後に、超微粒子層7面上にプラズマCVD法により100nmのSiO_x膜（低屈折率層）4を形成した。

実施例5

実施例1と同様にして基材上に導電性層を形成した。次いで、この導電性層2の上に、下記組成の「マット導電性塗工液」を塗工及び乾燥後、電離放射線により硬化し、表面にマット状の厚み7.5μmの異方導電性ハードコート層3-2を形成した。更に、表面がマット状にこの異方導電性ハードコート層3-2上に実施例1と同様にして低屈折率層4を形成した。このようにして基材フィルム1に導電性層2と表面がマット状の異方導電性のハードコート層3-2と表面がマット状の低屈折率層4との3層を設けた図6に示す低反射帶電防止性ハードコートフィルムを作製した。

マット導電性塗工液の組成（固形分比）

シリカ（平均粒径 1. 5 μm ）	3 部
ライト 20 GNR 4, 6-EH（導電性微粒子）	0. 1 部
セイカビーム EXG 40-77 (5-2)	100 部
(セイカビーム：電離放射線硬化型樹脂 大日精化工業（株）製 商品名)	

実施例 6

低屈折率層がプラズマ CVD 法で形成した SiO_x 薄膜である以外は実施例 1 と同様にして低反射帯電防止性ハードコートフィルムを作製した。評価結果は実施例 1 とほぼ同じであった。

実施例 7

低屈折率層がハードコート層面にシリコン含有フッ素系樹脂（商品名 TM 004、JSR（株）製）溶液を塗布及び乾燥させて形成した以外は実施例 2 と同様にして低反射帯電防止性ハードコートフィルムを作製した。評価結果は実施例 2 とほぼ同じであった。

比較例 1

導電性層を形成しない以外は実施例 1 と同様にして図 7 に示す低反射ハードコートフィルムを作製した。

比較例 2

低屈折率層を形成しない以外は実施例 1 と同様にして図 8 に示す帯電防止性ハードコートフィルムを作製した。

比較例 3

低屈折率層を形成しない以外は実施例 2 と同様にして図 9 に示す帯電防止性ハードコートフィルムを作製した。

比較例 4

ハードコート層を形成しない以外は実施例 1 と同様にして図 10 に示す低反射帯電防止性フィルムを作製した。

比較例 5

低屈折率層を形成しない以外は、実施例 5 と同様にして図 11 に示す帯電防止性ハードコートフィルムを作製した。

上記実施例及び比較例の各フィルムについて、次の各項目を評価した結果を表1及び表2に示す。

積層体全光線透過率：村上色彩技術研究所製『反射透過率計HR-100』を用いて測定した。

鉛筆硬度：タクマ精工製『簡易鉛筆引っかき試験機』を用いて、評価用鉛筆(MITSUBISHI UNI 2H)で1Kg荷重10mmの5回ストロークを行い、目視で傷の有無を確認し傷のつかない回数を数えて評価とした。

表面抵抗率：三菱化学(株)製『抵抗率計MCP-HT260』を用いて各層を構成する度に表面抵抗率を測定した。但し、第1層は、基材フィルムに直接塗工した層の測定値であり、第2層は、第1層の上に設けた低屈折率層を設けていないハードコートフィルムの測定値であり、第2層*は、前記第2層のみを基材フィルムに直接塗工した場合の測定値である。そして、全体は、低反射帯電防止性フィルムを形成した場合の測定値である。

最低反射率：島津製作所製 分光反射率測定機MPC-3100で測定し、可視光波長380~780nmでの最低反射率。

反射防止効果：最低反射率が2%未満を○とし、2~3%を△とし、3%を超えるものを×とした。

帯電防止効果：通常のハードコート層の表面抵抗値($10^{13\sim 14}\Omega/\square$)より低く帯電防止効果のあるもの($10^{12}\Omega/\square$ レベル以下のもの)を○とし、通常ハードコート層レベルで帯電防止効果のないものを×とした。

硬度評価：鉛筆硬度にて5回ストロークで傷つかない回数XをX/5と表示し、5/5を○とし、それ以下を×とした。

表 1

評価項目	表面抵抗率 (Ω/\square)				鉛筆硬度	全光線透過率 (%)	最低反射率 (%)
	第 1 層	第 2 層	第2層*	全 体			
実施例 1	2×10^7	2×10^{12}	2×10^{14}	2×10^{12}	5/5	90.8	1.8
実施例 2	2×10^7	2×10^7	5×10^{13}	2×10^7	5/5	90.4	1.8
実施例 3	2×10^7	3×10^7	4×10^{13}	3×10^7	5/5	92.9	1.3
実施例 4	2×10^7	2×10^7	5×10^{13}	2×10^7	5/5	93.4	0.2
実施例 5	2×10^7	2×10^7	5×10^{14}	2×10^7	5/5	91.5	1.5
実施例 6	2×10^7	2×10^{12}	2×10^{14}	2×10^{12}	5/5	90.8	1.8
実施例 7	2×10^7	2×10^7	2×10^{13}	2×10^7	5/5	90.4	1.8
比較例 1	2×10^{14}	—	—	—	5/5	90.5	1.8
比較例 2	2×10^6	2×10^7	4×10^{13}	2×10^7	5/5	90.1	4.3
比較例 3	2×10^7	2×10^7	5×10^{13}	2×10^7	5/5	90.1	4.5
比較例 4	2×10^7	—	5×10^{13}	—	0/5	68.7	1.0
比較例 5	2×10^7	2×10^7	5×10^{13}	2×10^7	5/5	89.3	2.6

表 2

評価項目	反射防止効果	帯電防止効果	硬度評価
実施例 1	○	○	○
実施例 2	○	○	○
実施例 3	○	○	○
実施例 4	○	○	○
実施例 5	○	○	○
実施例 6	○	○	○
実施例 7	○	○	○
比較例 1	○	×	○
比較例 2	×	○	○
比較例 3	×	○	○
比較例 4	○	○	×
比較例 5	△	○	○

以上の本発明によれば、各種ディスプレイ等に使用して透明基板を通して識別する物体や文字、図形等の視覚情報、或はミラーからの像を透明基板を通して反射層側から観察する場合に、これら透明基板の表面への静電気による異物の付着を防止し、且つ摩擦による擦り傷等で透明性を損なわない十分な硬度を有し、且つ透明基板表面からの外光による反射が防止された低反射帯電防止性フィルムを提供することができる。このような本発明のフィルムは、これを通してみる画像の認識に支障がない程度の透明性を維持できるものである。

請求の範囲

1. 透明基材フィルム上に、透明導電性層、ハードコート層及び低屈折率層がこの順に形成されてなり、前記低屈折率層が前記ハードコート層よりも低い屈折率を有する、低反射帶電防止性ハードコートフィルム。
2. $2 \times 10^{12} \Omega / \square$ を超えない表面抵抗率を有する、請求項1に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。
3. 透明導電性層が、 $10^{12} \Omega / \square$ を超えない表面抵抗率を有する、請求項1に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。
4. 透明基材フィルム上に、透明導電性層、ハードコート層がこの順に形成されてなるハードコートフィルムが、 $2 \times 10^{12} \Omega / \square$ を超えない表面抵抗率を有する、請求項1に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。
5. ハードコート層が、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えない厚み方向の体積抵抗率を有する、請求項1に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。
6. ハードコート層が、反応硬化性樹脂組成物からなる、請求項1に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。
7. 前記反応硬化性樹脂組成物が、樹脂成分の10~100重量%が反応性有機珪素化合物からなる、請求項6に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。
8. ハードコート層の厚みが、 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。
9. ハードコート層が、膜面方向の体積抵抗率が膜厚方向の体積抵抗率より高い異方導電性層からなる、請求項1に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。
10. 異方導電性層が、導電性微粒子を含む、請求項9に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。
11. 導電性微粒子が、金及び/又はニッケルで表面処理された有機ビーズである、請求項10に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。
12. 低屈折率層が、無機化合物の層からなる、請求項1に記載の低反射帶

電防止性ハードコートフィルム。

13. 無機化合物の層が、 SiO_X ($1 \leq X \leq 2$) の層からなる、請求項12に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。

14. 低屈折率層が、真空蒸着法により形成されてなる、請求項12に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。

15. ハードコート層が、高屈折率層からなる、請求項1または9に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。

16. ハードコート層が、高屈折率超微粒子を含む、請求項15に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。

17. 高屈折率超微粒子が、粒径 $1 \sim 50 \text{ nm}$ 且つ屈折率 $1.60 \sim 2.70$ を有する、請求項16に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。

18. 低屈折率層が、ゾルーゲル法により形成された層からなる、請求項1に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。

19. ゾルーゲル法により形成された層が、 SiO_2 ゲルの層からなる、請求項18に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。

20. 低屈折率層が、フッ素系の有機化合物の層からなる、請求項1に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。

21. フッ素系の有機化合物の層が、フッ化ビニリデン共重合体からなる、請求項20に記載の低反射帶電防止性ハードコートフィルム。

要 約 書

本発明は、表面への静電気による異物の付着を防止し、且つ摩擦による擦り傷等で透明性を損なわない十分な硬度を有し、且つ透明基板表面からの外光による反射が防止された低反射帯電防止性フィルムを提供するものであり、透明基材フィルム上に、透明導電性層、ハードコート層及び低屈折率層をこの順に形成してなり、低屈折率層はハードコート層よりも低い屈折率を有することを特徴とするものである。